

DERWENT-ACC-NO: 1995-175792

DERWENT-WEEK: 200121

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical recording medium used as optical disk  
or  
hologram - comprises thin film composed of  
titania or  
silica matrix contg. gold@, silver@ and/or  
copper  
particles and formed on a base

PATENT-ASSIGNEE: AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY[AGEN] , TDK  
CORP[DENK]

PRIORITY-DATA: 1993JP-0229453 (August 23, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 07098484 A	April 11, 1995	N/A
008 G03C 001/725		
JP 3151464 B2	April 3, 2001	N/A
008 G03C 001/725		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 07098484A	N/A	1993JP-0229453
August 23, 1993		
JP 3151464B2	N/A	1993JP-0229453
August 23, 1993		
JP 3151464B2	Previous Publ.	JP 7098484
N/A		

INT-CL (IPC): B41M005/26, G03C001/725 , G03H001/02 , G11B007/00 ,  
G11B007/24

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07098484A

BASIC-ABSTRACT:

The optical recording medium has a thin film which contains at least  
one type  
of fine metallic particles in a matrix on a base. The matrix  
comprises a

ferromagnetic material or highly dielectric material.

Pref., the matrix is a titanium oxide or a composite oxide which contains titanium oxide. Alternatively, the matrix is mainly composed of silicon oxide.

The fine metallic particles are composed of Au, Ag, Cu or their alloy.

Pref., the recording medium is thermally treated after the thin film is formed.

In this thin film, the fine metallic particles are dispersed. The film is formed by sputtering.

Optical information is recorded as a difference in permeability or reflectivity. Alternatively, optical information is recorded as interference stripes.

USE/ADVANTAGE - The optical recording medium is used in a optical disk which allows for repeated reproduction and additional recording, or hologram which allows for image operations. The medium can be easily mfd. at low cost. The difference in light permeability or reflectivity can be recorded for short-term or long-term storage. Long-term storage can be maintained for a long time with high stability.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/3

TITLE-TERMS: OPTICAL RECORD MEDIUM OPTICAL DISC HOLOGRAM COMPRISE THIN FILM

COMPOSE TITANIA SILICA MATRIX CONTAIN GOLD@ SILVER@ COPPER PARTICLE  
FORMING BASE

DERWENT-CLASS: G06 L03 P75 P83 P84 T03 T04 V07 W04

CPI-CODES: G06-A13; G06-C06; G06-D; G06-D07; G06-E; G06-E04; L03-G04B;

EPI-CODES: T03-B01B5E; T03-B01C1; T03-B01C3; T03-B01D1; T04-C02; V07-F02C;  
W04-C01B;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1966U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1995-081747

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1995-137857

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-98484

(43) 公開日 平成7年(1995)4月11日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/725		9413-2H		
B 4 1 M 5/26				
G 0 3 H 1/02		9411-2K		
G 1 1 B 7/00	N	9464-5D		
		9121-2H	B 4 1 M 5/26	X

審査請求 有 請求項の数10 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-229453

(22) 出願日 平成5年(1993)8月23日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 阪口 享

大阪府豊能郡豊能町東ときわ台3丁目5-8

(72) 発明者 角野 広平

大阪府池田市五月丘3丁目4-8-216

(74) 復代理人 弁理士 石井 陽一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体および記録方法

(57) 【要約】

【目的】 製造が容易なため安価で、光の透過率または反射率の差、あるいは干渉縞を短時間記憶用記録や長時間記憶用記録として記録でき、長時間記憶用記録は劣化せずに長期間安定して保持され、繰り返し多数回再生可能な追記型の記録を行なう光ディスクや、画像の演算等を行なうことの可能なホログラム用等に用いられる光記録媒体とそれを用いた記録方法とを提供する。

【構成】 基板上にマトリックス中に少なくとも1種の金属の微粒子を含む薄膜を有し、マトリックスとして強誘電性または高誘電性材料を用いるか、あるいは主成分として酸化ケイ素を含む材料を用い、スパッタリング法により成膜する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、マトリックス中に少なくとも1種の金属の微粒子を含む薄膜を有する光記録媒体であって、

前記マトリックスが、強誘電性材料または高誘電性材料である光記録媒体。

【請求項2】 マトリックスが酸化チタンまたは酸化チタンを含む複合酸化物である請求項1の光記録媒体。

【請求項3】 基板上に、マトリックス中に少なくとも1種の金属の微粒子を含む薄膜を有する光記録媒体であって、

前記マトリックスが、主成分として酸化ケイ素を含む光記録媒体。

【請求項4】 金属の微粒子が、Au、Ag、Cuまたはこれらの合金である請求項1～3のいずれかの光記録媒体。

【請求項5】 基板上に、マトリックス中に金属の微粒子を少なくとも1種分散させた薄膜を成膜した後、熱処理を施した請求項1～4のいずれかの光記録媒体。

【請求項6】 前記成膜をスパッタリング法によって行なう請求項5の光記録媒体。

【請求項7】 追記型の記録を行なう光ディスクとして用いる請求項1～6のいずれかの光記録媒体。

【請求項8】 ホログラム用材料として用いる請求項1～7のいずれかの光記録媒体。

【請求項9】 請求項1～6のいずれかの光記録媒体を用いて光情報を光の透過率または反射率の差として記録する記録方法。

【請求項10】 請求項1～6のいずれかの光記録媒体を用いて光情報を干渉縞として記録する記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光情報を記録するもので、例えば、通常の追記型の光ディスクやホログラム等や画像の和・差の演算等を行なうことの可能な光記録媒体とそれを用いた記録方法とに関する。

## 【0002】

【従来の技術】フォトリフラクティブ効果とは、レーザーの照射により、物質内部に例えば電荷分布等が生じ、そのために屈折率が変化する現象である。フォトリフラクティブ効果をもつ物質に、縮退4波混合法(DFM)により、対向するポンプ光P1、P2と、さらに異なる方向から光情報を担うプローブ光Prとを入射させると、2本のポンプ光のうちの1本とプローブ光とが干渉して物質内にプローブ光の光情報に応じた干渉縞が生じる。この干渉縞により、残りの1本のポンプ光が回折されてプローブ光に逆行する位相共役波が発生する。

【0003】フォトリフラクティブ効果を有する物質としては、BaTiO<sub>3</sub>、LiNbO<sub>3</sub>、KNbO<sub>3</sub>、Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>、SBN(Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)、

2

GaAs、InPおよびCdTe等の単結晶などがよく知られている。これらの誘電性材料の単結晶のうちでは、例えば光の増幅作用が大きく、簡単に位相共役波を発生することができるBaTiO<sub>3</sub>の単結晶が特に注目されている。

【0004】しかし、これらの誘電性材料の光学用大型単結晶は入手が難しい。例えば光学用として使用可能な大型のBaTiO<sub>3</sub>単結晶は、TiO<sub>2</sub>過剰組成の融液を徐冷しながら、種子結晶上へ晶出させるTSSG(Top Seeded Solution Growth)法により得られることが知られている。ただしこのTSSG法では、融液組成が変化すると共に結晶の晶出温度と晶出量も変化するため、種付け温度あるいは融液の冷却速度、さらにはシード棒の引き上げ速度などについての厳密な制御が要求される。そのため一般にチタン酸バリウムなどの高融点材料の大型単結晶をTSSG法によって得ることは非常に困難であり、得られた結晶は非常に高価なものとなる。これは、前記他の誘電性材料の単結晶についても同様である。

【0005】さらに重要なことに、これらの物質の有するフォトリフラクティブ効果により生じた光記録情報は、前記プローブ光Prとどちらか一方のポンプ光P1、P2とを遮断すれば急速に消滅し、読み出し光を照射して得られる記録情報信号光としての位相共役波もほとんど同時に消滅する。すなわちこれらの物質を用いても、フォトリフラクティブ効果により生じた光記録情報を安定に長時間記憶させておくことはできない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主たる目的は、製造が容易のため安価であり、フォトリフラクティブ効果による短時間記憶(瞬間性)用記録と長時間記憶(持続性)用記録を同時に、あるいは長時間記憶用記録を単独で書き込むことができ、さらには長時間記憶用記録のある記録領域に短時間記憶用記録が付加記録でき、追記型の記録を行なう光ディスクとして用いたり、さらにホログラム用材料として用いることのできる光記録媒体とそれを用いた記録方法とを提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(10)の本発明により達成される。

(1) 基板上に、マトリックス中に少なくとも1種の金属の微粒子を含む薄膜を有する光記録媒体であって、前記マトリックスが、強誘電性材料または高誘電性材料である光記録媒体。

(2) マトリックスが酸化チタンまたは酸化チタンを含む複合酸化物である上記(1)の光記録媒体。

(3) 基板上に、マトリックス中に少なくとも1種の金属の微粒子を含む薄膜を有する光記録媒体であって、前記マトリックスが、主成分として酸化ケイ素を含む光記録媒体。

3

(4) 金属の微粒子が、Au、Ag、Cuまたはこれらの合金である上記(1)~(3)のいずれかの光記録媒体。

(5) 基板上に、マトリックス中に金属の微粒子を少なくとも1種分散させた薄膜を成膜した後、熱処理を施した上記(1)~(4)のいずれかの光記録媒体。

(6) 前記成膜をスパッタリング法によって行なう上記(5)の光記録媒体。

(7) 追記型の記録を行なう光ディスクとして用いる上記(1)~(6)のいずれかの光記録媒体。

(8) ホログラム用材料として用いる上記(1)~

(7)のいずれかの光記録媒体。

(9) 上記(1)~(6)のいずれかの光記録媒体を用いて光情報を光の透過率または反射率の差として記録する記録方法。

(10) 上記(1)~(6)のいずれかの光記録媒体を用いて光情報を干渉縞として記録する記録方法。

【0008】

【作用】本発明の光記録媒体は、強誘電性または高誘電性のマトリックス中、あるいは主成分として酸化ケイ素を含むアモルファスのマトリックス中に金属微粒子を分散させた薄膜を基板上に設けたもので、この薄膜はフォトリフラクティブ効果をもつ。このような薄膜は、マトリックス材料と金属微粒子材料とを用いて、例えばスパッタリング法にて成膜することで得られる。従って、例えばBaTiO<sub>3</sub>単結晶のような、フォトリフラクティブ効果を有する誘電性材料の光学用大型単結晶を得る場合と比較して、はるかに容易に製造できるため安価で、さらに膜厚や面積等の膜形状も任意に制御できる。

【0009】さらに本発明の光記録媒体は、例えばDFWM条件で適当な時間レーザーを照射することで、長時間記憶用記録点として記録することができる。これは、理由は明らかではないが、レーザー光を照射することで、金属微粒子を含むマトリックス薄膜中で、金属微粒子の分散状態等に何らかの変化を生じた結果であると考えられる。また、このようにして生じた薄膜中の記録点は熱処理により消去可能である。

【0010】藤原〔藤原裕文：応用物理、第59巻6号、756-762(1990)〕によれば、本発明と類似の機能をもつ材料であるエリトロシンB含有ポリビニルアルコールを位相共役鏡として用い、DFWM条件でレーザーを照射すると、記録光情報の読み出し光である位相共役波が発生する。すなわちホログラムが得られることを述べている。さらに、この位相共役波が飽和吸収成分とホログラフィー成分とからなり、飽和吸収成分は、ポンプ光P1、P2を遮断した場合は、即時に消滅し、またPr光を遮断した場合はポンプ光が読み出し光として作用するため、色素のリン光寿命の時定数で減衰する。ホログラフィー成分は、有機色素含有膜内に非可逆的な光化学変化が生じた結果、吸収あるいは屈折率型

4

の格子が記録されたもので、Pr光を遮断しても、読み出しのためのポンプ光を照射すると、時間とともに減衰しながら記録されたホログラムに応じた位相共役波が発生し続けると報告している。従って、これらの成分の減衰の時定数の差と、照射レーザーに偏光レーザー光を用いることとで画像の和・差の演算が可能であることも述べている。しかし、このような有機色素含有膜を用いた場合、位相共役波のホログラフィー成分は、レーザー照射による読み出し操作により経時的に減衰する。すなわち、レーザー照射に対する耐久性や材料の安定性が悪い等の問題をもつ。

【0011】一方、本発明の金属微粒子を分散させたマトリックスの薄膜では、記録点に記録された前記ホログラムに相当する信号等の長時間記憶用記録は、読み出し操作による減衰がなく、さらにレーザー照射条件を選択することできわめて早い書き込み応答性を示す。すなわち、用いる材質がレーザー照射に対して高い耐久性をもつために、高強度光での短時間照射で長時間記憶用記録の書き込みが可能となる。さらに一旦光情報が書き込まれると、その記録点は減衰や緩和がほとんどなく、安定で保存性が高い。しかも書き込まれた情報は読み出し操作に対する再生劣化がなく安定性がきわめて高い長時間記憶用記録点となる。さらにその記録点はマトリックスのフォトリフラクティブ効果を示す性質を失わないため、短時間記憶用記録点として多重記録も可能である。従って、このすぐれた記録信号の安定性と保存性とを有する長時間記憶用記録性と短時間記憶用記録性とを利用して、光情報すなわち反射率変化および透過率変化による記録点や干渉縞による例えばホログラム等の情報を担持した記録が可能な追記型の光ディスク等の光記録媒体が実現する。さらに、記録したホログラムを利用した画像の和・差の演算を行なうこと等も可能となる。

【0012】

【具体的構成】本発明の光記録媒体は、基板上に、マトリックス中に少なくとも1種の金属の微粒子を含む薄膜を有する。マトリックスとしては、誘電性材料または主成分として酸化ケイ素を含む材料である。

【0013】用いる金属の微粒子としては、Au、Ag、Cuまたはこれらの合金が好ましいが、各種単一金属や合金が使用でき、特に制限されるものではない。これらの金属微粒子を用いることで、レーザー照射に対する光記録媒体の耐久性および安定性が高く、フォトリフラクティブ効果をもつ膜が実現する。このような微粒子は、ナノメートルオーダーの平均粒径をもち、各微粒子が薄膜中で孤立して存在していることが好ましい。

【0014】本発明の光記録媒体に用いるマトリックスとしては、強誘電性材料または高誘電性材料が好ましい。強誘電性材料は、バルク得多結晶の常温での誘電率が150程度以上のものであり、また高誘電性材料は、バルク得多結晶の常温での誘電率が10以上15

5

0未満程度のものである。これらは、屈折率変化、反射率変化が大きい点で好ましい。また、このような誘電率の高い材料を用いることで、理由は不明だが、金属微粒子の分散されたマトリックス膜中で、何らかの相互作用が生じ、高いフォトリフレクティブ効果をもつ膜となる。

【0015】このような強誘電性材料としては、ペロブスカイト型化合物が好適である。ペロブスカイト型化合物としては、 $A^{1+}B^{5+}O_3$ 、 $A^{2+}B^{4+}O_3$ 、 $A^{3+}B^{3+}O_3$ 、 $A_1BO_3$ 、 $A(B^{0.67}B^{0.33})O_3$ 、 $A(B^{0.33}B^{0.67})O_3$ 、 $A(B_{0.5}^{+3}B_{0.5}^{+5})O_3$ 、 $A(B_{0.5}^{2+}B_{0.5}^{6+})O_3$ 、 $A(B_{0.5}^{1+}B_{0.5}^{7+})O_3$ 、 $A^{3+}(B_{0.5}^{2+}B_{0.5}^{4+})O_3$ 、 $A(B_{0.25}^{1+}B_{0.75}^{5+})O_3$ 、 $A(B_{0.5}^{3+}B_{0.5}^{4+})O_{2.75}$ 、 $A(B_{0.5}^{2+}B_{0.5}^{5+})O_{2.75}$ 等いずれであってもよい。例えば、 $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $KTaO_3$ 、 $NbTaO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $CdTiO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $LiNbO_3$ 、 $LiTaO_3$ 、 $PZT(PbZrO_3-PbTiO_3)$ 、 $PLZT(PbZrO_3-PbTiO_3:La_2O_3)$ 等である。

【0016】また高誘電性材料としては、 $TiO_2$ 、 $2MgO \cdot TiO_2$ 、 $MgO \cdot TiO_2$ 、 $MgO \cdot 2TiO_2$ 、 $ZnO-TiO_2$ 、 $CaTiO_3$ 等が好適である。

【0017】これら強誘電性ないし高誘電性材料としては、酸化チタン、あるいは酸化チタンを含む複合酸化物(チタン酸塩)が好適であり、特にバルクの多結晶体の常温での誘電率が100~300程度のチタン酸塩ペロブスカイト型化合物、例えば $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 等が好ましい。

【0018】また、本発明の光記録媒体に用いるマトリックスとしては、主成分として特に酸化ケイ素を含むアモルファス材料で、主体として酸化ケイ素を $SiO_2$ に換算して30モル%以上含むものであってもよい。このようなものとしては、例えば石英ガラス系、ホウケイ酸ガラス系、アルミノケイ酸ガラス系、ソーダライムガラス系、高ケイ酸ガラス系等の材料を挙げることができる。

【0019】このようなマトリックス中に金属微粒子を分散した薄膜の厚さは、一般に0.01~5 $\mu m$ 程度とする。また、金属微粒子材料や、場合によってはマトリックス材料を2種以上用いることもできる。

【0020】本発明の光記録媒体の薄膜の成膜には種々の方法が可能であるが、生産性等の面からは、スパッタリング法を用いることが好ましい。スパッタリング法としては、マトリックス材料と金属微粒子との交互スパッタや、マトリックス材料と金属微粒子材料との多元スパッタ、あるいはマトリックス材料のターゲット上に金属チップを置く同時スパッタ等を用いることができる。また、スパッタリングの方式もいずれの方法でもよく、用

6

いる方法や装置に応じて種々の条件を決定すればよい。

【0021】なお、スパッタリング法にかえ、あらかじめ基板上に成膜したマトリックス薄膜に金属イオンを注入することで、本発明の光記録媒体を作製することもできる。

【0022】このようにして成膜した金属微粒子が分散されているマトリックス薄膜は、成膜直後はブロードな吸収スペクトルを示す。本発明の光記録媒体としては、成膜直後の金属微粒子を分散した複合マトリックス薄膜に熱処理を施すことが好ましい。熱処理を施すことにより、マトリックス中に分散した金属微粒子が成長し、共鳴吸収ピークが長波長側にシフトし、前記スペクトル波形がシャープに立ち上がる。熱処理条件としては、大気あるいは不活性ガス雰囲気中に行えばよく、用いる金属微粒子材料やマトリックス材料により、最適な熱処理方法、温度および時間等を選択すればよい。

【0023】得られた複合マトリックス薄膜の厚さ方向の金属微粒子の含有率変化は、表層から下層にかけてすべて等しい含有率であっても、また一部金属微粒子を含有しない部分があっても、さらに段階的にまたは連続的に含有率が変化する部分があってもよい。

【0024】基板上にこのようにして設けられた本発明の複合マトリックス薄膜は、長時間記憶用記録性と短時間記憶用記録性とを有し、例えばDFWM条件でレーザー光を照射することで前記長短両記録の書き込みや、長時間記憶用記録の単独読み出し、長短両記録の同時読み出し等ができる。ここで、DFWM条件での短時間記憶用記録が読み出された情報光の発生と、長時間記憶用記録の読みだされた情報光の発生とについて説明する。図1はDFWM条件での光学系の一例を示す概略模式図である。

【0025】光源1として適当なレーザー光を用い、試料薄膜4のフロントおよびバックからポンプ光(P1、P2)51、52、さらに原画像10の情報をもつプロープ光(Pr)6を入射すると、試料薄膜4内に原画像10の情報に応じた干渉縞が生じる。この干渉縞が、通常はポンプ光(P1、P2)51、52のうちの一方の光により読み出され、短時間記憶用記録と長時間記憶用記録の両方の記録情報をもつ読み出し情報光7が発生する。この発生した読み出し情報光7をビームスプリッタ23によりスクリーン11に投影することで、スクリーン11に原画像10の再生像が得られる。このとき、短時間記憶用記録とは、照射光を遮断したとき遮断とほとんど同時に消滅する記録で、長時間記憶用記録とは、照射光を遮断しても、照射した光の条件に応じて光記録媒体上に持続して保持される記録である。

【0026】本発明の光記録媒体は、このような短時間記憶用記録と長時間記憶用記録との両方の光情報を記録することができる。本発明の光記録媒体上で、長時間記憶用記録が書き込まれている領域は、書き込まれてい

7

い領域と比較して、目視による観察で光透過率が変化していることが確認できる。すなわち、干渉縞等として光情報が書き込まれたことで、周囲より光の透過率や反射率が変化する。この際、光透過率が高くなる光記録媒体を用いることで、読み出し時の光吸収の損失が少なくなるという大きな特徴をもつこともできる。このように、本発明の光記録媒体では、周囲より光の透過率または反射率が変化した記録点として光情報の記録に利用することができる。

【0027】次いで、画像の和・差の演算方法の一例を示すと、まず上記のようにして第1の画像 $I_1$ を光記録媒体上に長時間記憶用記録として記録する。ただし、用いるプローブ光( $P_r$ )6とポンプ光( $P_1$ 、 $P_2$ )51、52とは互いに平行の偏光を用いる。次いで原画像10として第2の画像 $I_2$ を用い、プローブ光( $P_r$ )6とポンプ光( $P_1$ 、 $P_2$ )51、52とは互いに直交偏光したものを用いる。これにより、あらかじめ記録した $I_1$ に基づく長時間記憶用記録と、レーザー照射により生じた $I_2$ に基づく短時間記憶用記録とが同時に発生し、しかも得られた $I_1$ の長時間記憶用記録と $I_2$ の短時間記憶用記録とは直交偏光している。そこで、像面に検光子を置き、回転調整することで画像の和・差の演算が可能となる。

【0028】本発明の光記録媒体への記録の書き込みに用いる光源としては、レーザーを用いることが好ましい。用いるレーザーとしては、波長領域が用いる金属の共鳴吸収波長域付近にあれば特に制限はなく、さらにパルス照射によっても、また連続光照射によってもよく、用いるレーザーに応じた強度、記録時間、照射方法等を選択すればよい。

【0029】本発明の光記録媒体へ書き込む記録としては、短時間記憶用(瞬間性)記録と長時間記憶用(持続性)記録とが可能である。短時間記憶用記録の書き込みには前記DFWM条件を用い、干渉縞として記憶され、光源としては例えばナノ領域からサブピコ領域のパルス照射レーザーを用いることができる。この場合、読み出しも同時またはほとんど同時にDFWM条件により行うことができる。またこのとき、条件を選択することで、DFWM条件で用いた光のうちの2光線を用い、2光線同時照射により生じた干渉縞を、繞けて、読み出しのための1光線照射や2光線同時照射することにより読み出すこともできる。

【0030】また、長時間記憶用記録としては、濃淡差による記録方式や干渉縞による記録方式が可能である。濃淡差による記録方式は、1光線照射、2光線同時照射、DFWM条件による照射等により光記録媒体に光の透過率や反射率の差をもつ領域を形成して記録する。干

8

渉縞による記録方式は、2光線同時照射やDFWM条件での照射により生じる干渉縞を光記録媒体上に記録するものである。なお、前記したように干渉縞による記録方式であっても光記録媒体の記録点に濃淡差が生じる。光源としては連続光照射やパルス照射を適宜選択して用いるが、光の強度その他の条件を選択することでピコ秒オーダーの時間での書き込みも可能である。長時間記憶用記録の読み出しは1光線照射、2光線同時照射、DFWM条件による照射のいずれも使用することができ、通常、例えば図1のポンプ光 $P_1$ あるいは $P_2$ のどちら方を照射することで行われる。

【0031】さらに、短時間記憶用記録や長時間記憶用記録を単独で読み出すのみでなく、これらの記録の読み出しを、例えば和・差の演算を行なう場合、同時に行なうことも可能で、長時間記憶用記録済みの領域に対して短時間記憶用記録を行って両記録を同時に読み出すことができる。また、前記DFWM条件のプローブ光の入射角度を変化させ、異なる入射角度をもつプローブ光を複数同一領域に入射して多重逐次あるいは同時書き込みが可能で、さらにこれらの同時読み出しを行うことも可能である。

【0032】本発明の光記録媒体に形成される長時間記憶用記録の記録点は、読み出し操作による経時変化が認められず、安定している。また、記録保存性も高い。そのため、通常、未記録部に対して透過率や反射率の変化した記録点を形成する追記型の記録を行なう光ディスク等として用いることができる。また、通常、500℃程度以上の加熱により記録が消去され、消去型の媒体とすることもできる。

30 【0033】

【実施例】以下に、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0034】実施例1

RFマグネトロンスパッタ装置を用い、 $BaTiO_3$ ターゲットにAuチップを乗せ、同時スパッタを行った。基板としては合成石英ガラスを用いた。薄膜作製条件は、アルゴン雰囲気中でガス圧 $5 \times 10^{-3}$ Torr、基板温度150℃、RFパワーは100Wとした。Au濃度はチップの量で制御し、膜厚はスパッタ時間で制御して基板上に薄膜を作製した。

40 【0035】次に、この基板上の薄膜を900℃、1時間熱処理し表1に示す膜厚、金濃度および金平均粒子径をもつ $BaTiO_3$ -Au系多結晶性複合薄膜を有する試料1の光記録媒体を得た。

【0036】

【表1】



表 1

試料 番号	試料薄膜	膜厚 (Å)	金濃度 (vol.%)	金平均粒子径 (nm)
1	BaTiO <sub>3</sub> -Au系	600	6.5	15.0
2	SiO <sub>2</sub> -Au系	5000	0.5	3.0
3	SiO <sub>2</sub> -Au系	600	6.5	6.4
4	SiO <sub>2</sub> -Au系	600	6.5	14.5

【0037】次に得られた試料1を用い、記録の書き込みおよび読み出しを行った。

【0038】書き込みは、図1に示すDFWM光学系に、さらにストリークカメラと、ストリークカメラ用の試料光（読み出し情報光7）光路および参照光（プローブ光（Pr）6）光路とを具えた装置を用いた。光源としては、Nd:YAGレーザーの第2高調波、測定波長：532nm、パルス幅：7ns、パワー：0.89MW/cm<sup>2</sup>を用いた。

【0039】＜標準強度＞図1に示すポンプ光（P1、P2）51、52とプローブ光（Pr）6とを試料薄膜4に同時に入射し、発生する読み出し情報光7の信号強度をストリークカメラを用いて測定し、読み出し情報光の反射率を計算し、これを標準強度（R<sub>DFWM</sub>）とした。

【0040】＜情報書き込み＞情報書き込みは、上記標準強度測定方法と同様にして試料薄膜4に対し、レーザーを照射した。

【0041】＜情報読み出し＞情報読み出しは、試料薄膜4に一方のポンプ光（P2）52、すなわちバックポンプ光を照射し、検出される光記録媒体上の干渉縞による回折光の強度をストリークカメラで測定し、信号光（R<sub>back</sub>）とした。

【0042】まず、上記情報書き込み方法に従って、試料1に対して図2に示す各時間レーザーを照射した。次いで照射した各時間毎に上記情報読み出し方法に従って発生する信号光強度を測定した。結果は反射率比（R<sub>back</sub>/R<sub>DFWM</sub>）で表わし図2（■）に示した。

【0043】次に、情報書き込み操作としてレーザー照射を10分行った試料1を用い、図3に示す各時間毎に情報読み出しを行った。結果は反射率比（R<sub>back</sub>/R<sub>DFWM</sub>）で表わし、図3（経時変化(ns):Δ）にまとめて示した。

【0044】また、読み出し光履歴を検証するために試料1を用い、上記＜標準強度＞と同様の操作を図3に示す各時間行った。なお、この測定には同一試料（試料1）を用い、測定ごとに試料面の測定点を覚えておこなった。結果は反射率比（R<sub>back</sub>/R<sub>DFWM</sub>）で表わし、図\*50

\*3（読み出し光履歴(ns):□）にまとめて示した。また、光記録媒体上の書き込みを行った点は、目視によっても光透過率が変化していることを確認できた。

#### 【0045】実施例2

実施例1のBaTiO<sub>3</sub>ターゲットをSiO<sub>2</sub>ターゲットに変更し、RFパワーを200Wとした他は実施例1と同様に基板上に薄膜を作成し、表1の試料2~4に示す膜厚、金濃度、金平均粒子径をもつSiO<sub>2</sub>-Au系アモルファス複合薄膜を有する試料薄膜4を得た。

【0046】次に得られた試料2~4を用い、実施例1と同様にして記録の書き込み、読み出しを行った。結果は反射率比（R<sub>back</sub>/R<sub>DFWM</sub>）で表わし、図2（試料2:◆、試料3:○、試料4:◇）にまとめて示した。

【0047】図2の結果より、BaTiO<sub>3</sub>-Au系多結晶性複合薄膜を有する試料1（■）、SiO<sub>2</sub>-Au系アモルファス複合薄膜を有する試料2~4（◆、○、◇）のそれぞれ共に、レーザー照射時間5分までは読み出し光の反射比率の増加が見られたが、5分以後は増加が見られず、照射時間5分で記録強度が飽和していることがわかる。

【0048】経時変化を示した図3より、試料1の読み出し信号反射比率（Δ）および読み出し光履歴（□）を測定した結果、用いた条件下での試料1の読み出し信号反射比率（Δ）、さらに読み出し光履歴（□）ともに経時変化はなく、信号およびレーザー強度の劣化は認められなかった。なお、試料2~4についても読み出し信号反射比率の経時変化を測定したが、試料1と同様経時変化はみとめられなかった。

#### 【0049】実施例3

試料1を用い、パルス幅を40ps、パワーを46MW/cm<sup>2</sup>としたほかは実施例1と同様にして、実施例1と同様レーザー照射時間依存性、信号記録強度の経時変化、読み出し光履歴を測定した。その結果、レーザー照射時間依存性測定の結果、数回のパルス照射により信号記録の強度は飽和した。また、経時変化および読み出し光履歴は実施例1と同様いずれも劣化は認められなかった。なお、経時変化の結果を反射率比（R<sub>back</sub>/R<sub>DFWM</sub>）で表

11

わし、図3(経時変化(ps):●)にまとめて示した。

#### 【0050】実施例4

BaTiO<sub>3</sub> ターゲットにかえてSrTiO<sub>3</sub> ターゲットを用いた他は実施例1と同様にして試料薄膜4を作成し、この試料を用いた他は実施例3と同様にしてレーザー照射時間依存性、信号記録強度の経時変化、読み出し光履歴を測定した。その結果、いずれの測定項目についても実施例3と同様の結果が得られた。

#### 【0051】比較例1

BaTiO<sub>3</sub> ターゲットを用い、ターゲットにAuチップを乗せず、他は実施例4と同様にして試料薄膜4を作成し、実施例1と同様に情報書き込みおよび読み出しを行ったが、記録点上の干渉縞に基づく読み出し情報光7は検出できなかった。また、記録点の濃淡差は確認できなかった。

#### 【0052】比較例2

BaTiO<sub>3</sub> ターゲットにかえてSrTiO<sub>3</sub> ターゲットを用いた他は比較例1と同様に各処理を行ったが、比較例1と同様、情報書き込みおよび読み出し操作により読み出し情報光7の検出と濃淡差の確認はできなかった。

#### 【0053】実施例5

3.5インチφ、厚さ2.0mmの合成石英ガラス製ディスク状基板を用い、実施例1と同様の方法でBaTiO<sub>3</sub>-Au薄膜を成膜後、熱処理し、光ディスク媒体とした。なお、薄膜の厚さは5000Å、金濃度は15.0vol%、金平均粒子径は15.0nmであった。

【0054】光学系としては図1の装置を用い、光源としてNd:YAGレーザーの第2高調波、測定波長:532nm、パルス幅:40ps、パワー:40MW/cm<sup>2</sup>を用い、得られた光ディスク媒体をモータを具えた回転系に固定し、光ディスク媒体の膜面を図1に示す試料薄膜4の位置となるように置き、3200rpm.で回転させて記録の書き込みを行った。このとき、光ディスク媒体は、ポンプ光光路に対して垂直を保って移動させた。

【0055】次いで、バックポンプ光(P2)52を照射して読み出しを行ったところ、記録された信号光を検出した。

#### 【0056】実施例6

図1の装置を用い、光源としてNd:YAGレーザーの第2高調波、測定波長:532nm、パルス幅:40ps、パワー:40MW/cm<sup>2</sup>を用い、原画像10として10mm

12

φのリングを用いて試料1に情報書き込みを行った。書き込み時のパルス照射回数は5回とした。

【0057】情報書き込み後24時間経過した試料1を用い、バックポンプ光(P2)52を照射し、発生する読み出し情報光7の信号をスクリーン11に投影したところ、目視にてリング像を確認できた。

#### 【0058】

【発明の効果】本発明の光記録媒体は、製造が容易のため安価であり、光の透過率または反射率の差、あるいは干渉縞として記録した短時間記憶用記録や長時間記憶用記録を同時に、または単独で書き込むことができ、かつ長時間記憶用記録のある記録領域に短時間記憶用記録が付加記録可能である。その上、書き込み条件を選択することにより、きわめて短時間で長時間記憶用記録を記録することが可能である。さらに、書き込んだ長時間記憶用記録は、劣化せず長期間保存し、繰返し多数回再生することができ、追記型の記録を行なう光ディスクとして用いることができる。また、画像の和・差の演算を行なうこと等が可能なホログラム用材料としても用いることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光記録媒体の、書き込み、読み出しおよびホログラフィーに用いるDFWM条件での光学系の一例を示す概略模式図である。

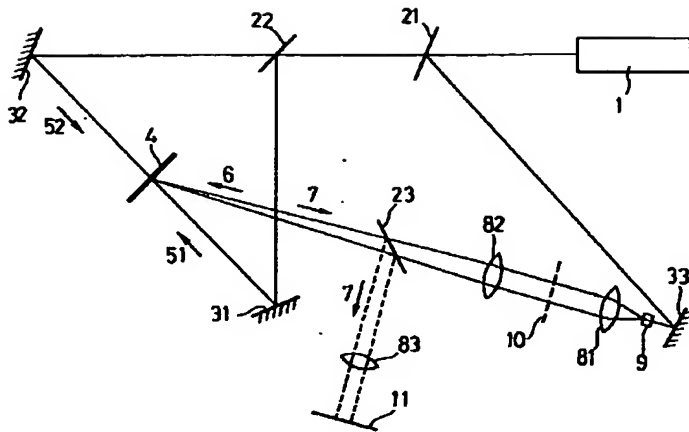
【図2】本発明の光記録媒体の、書き込み操作におけるレーザー照射時間と読み出し時の反射率比との関係を示すグラフである。

【図3】本発明の光記録媒体の、書き込まれた記録信号を読み出す際の反射率比の経時変化と用いた読み出し光履歴とを示すグラフである。

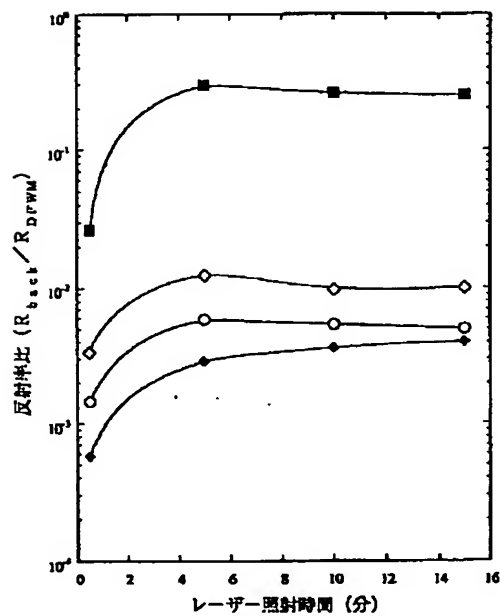
#### 【符号の説明】

- 1 光源
- 21、22、23 ビームスプリッタ
- 31、32、33 ミラー
- 4 試料薄膜
- 51、52 ポンプ光P1、P2
- 6 プロブ光Pr
- 7 読み出し情報光
- 81、82、83 レンズ
- 9 ビームエキスパンダ
- 10 原画像
- 11 スクリーン

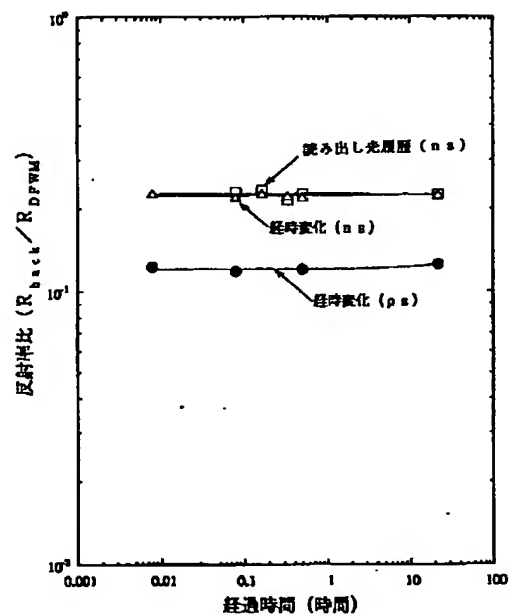
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号 庁内整理番号  
G11B 7/24 511 7215-5D

FI

技術表示箇所

(72)発明者 見矢 勝  
大阪府池田市緑丘1丁目7-8  
(72)発明者 若林 肇  
兵庫県川西市加茂3丁目3-6

(72)発明者 森 匡見  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内  
(72)発明者 木練 透  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention records optical information and relates to the optical recording medium which can perform a usual optical disk, a usual hologram, etc. of a postscript mold, the operation of the sum and the difference of an image, etc., and the record approach using it.

[0002]

[Description of the Prior Art] A photorefractive effect is the phenomenon in which for example, charge distribution etc. arises inside the matter, therefore a refractive index changes with the exposures of laser. The pump light P1 which counters the matter with a photorefractive effect with degeneration 4 wave alligation (DFWM), and P2 Probe light Pr which bears optical information from a further different direction If incidence is carried out, 1 in two pumps light and probe light will interfere, and the interference fringe according to the optical information on probe light will arise in the matter. A phase conjugate wave occurs to the extent that the remaining one pump light is diffracted by this interference fringe and it moves against probe light.

[0003] as the matter which has a photorefractive effect -- BaTiO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>, and Bi<sub>12</sub> -- single crystals, such as SiO<sub>2</sub>, SBN (Srx Ba1-x Nb 2O6), GaAs, InP, and CdTe, etc. are known well. BaTiO<sub>3</sub> which can generate a phase conjugate wave among the single crystals of these dielectric ingredients, for example to the extent that a magnification operation of light is large and easy Especially the single crystal attracts attention.

[0004] However, acquisition is difficult for the large-sized single crystal for optics of these dielectric ingredients. for example, large-sized BaTiO<sub>3</sub> usable as an object for optics a single crystal -- TiO<sub>2</sub> TSSG (Top Seeded Solution Growth) made to crystallize to up to a seed crystal, annealing the melt of a superfluous presentation -- being obtained by law is known. However, since the crystallization temperature and the amount of crystallization of a crystal also change while a melt presentation changes, this TSSG method requires seed attachment temperature or the cooling rate of melt, and the strict control about the raising rate of a seed rod etc. further. therefore, general -- the large-sized single crystal of refractory materials, such as barium titanate, -- TSSG -- it is very difficult to obtain by law, and the obtained crystal will become very expensive. This is the same also about the single crystal of a dielectric ingredient besides the above.

[0005] The optical recording information produced by the photorefractive effect which these matter has in a still more important thing is said probe light Pr. If one of the pump light P1 and P2 are intercepted, it will disappear quickly, and at least in that, most phase conjugate waves disappear to coincidence by making read-out light into the recording information signal light obtained by irradiating. That is, even if it uses these matter, stability cannot be made to memorize the optical recording information produced by the photorefractive effect for a long time.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The record for short-time storage (moment nature) and the record for long duration storage (durability) according [ since the main purpose of this invention is easy

to manufacture, it is cheap, and ] to a photorefractive effect to coincidence Or the record for prolonged storage can be written in independently and the addition record of the record for short-time storage can be carried out in the record section which has the record for prolonged storage further. It is offering the optical recording medium which can use as an optical disk which records a postscript mold, or can be further used as a charge of hologram material, and the record approach using it.

[0007]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by this invention of following the (1) - (10).

- (1) The optical recording medium said whose matrix it is the optical recording medium which has on a substrate the thin film which contains the particle of at least one sort of metals in a matrix, and is a ferroelectric material or a high dielectric ingredient.
- (2) The optical recording medium of the above (1) which is the multiple oxide with which a matrix contains titanium oxide or titanium oxide.
- (3) The optical recording medium with which it is the optical recording medium which has a thin film containing the particle of at least one sort of metals, and said matrix contains silicon oxide as a principal component in a matrix on a substrate.
- (4) One optical recording medium of above-mentioned (1) - (3) whose metaled particles are Au, Ag, Cu (s), or these alloys.
- (5) One optical recording medium of above-mentioned (1) - (4) which performed heat treatment after forming the thin film which distributed the metaled particle at least one sort in the matrix on the substrate.
- (6) The optical recording medium of the above (5) which performs said membrane formation by the sputtering method.
- (7) One optical recording medium of above-mentioned (1) - (6) used as an optical disk which records a postscript mold.
- (8) The above (1) used as a charge of hologram material One optical recording medium of - (7).
- (9) The above (1) The record approach which records optical information as a difference of the permeability of light, or a reflection factor using one optical recording medium of - (6).
- (10) The above (1) The record approach which records optical information as an interference fringe using one optical recording medium of - (6).

[0008]

[Function] The optical recording medium of this invention is what prepared on the substrate the thin film which distributed the metal particle in the ferroelectricity, the matrix of a high dielectric, or the amorphous matrix that contains silicon oxide as a principal component, and this thin film has a photorefractive effect. Such a thin film is obtained by forming membranes by the sputtering method, using a matrix material and a metal particle ingredient. As compared with the case where the large-sized single crystal for optics of the dielectric ingredient which follows, for example, has a photorefractive effect like BaTiO<sub>3</sub> single crystal is obtained, since it can manufacture easily far, it is cheap, and film configurations, such as thickness and area, can also be further controlled to arbitration.

[0009] Furthermore, the optical recording medium of this invention is recordable as a recording point for prolonged storage by irradiating suitable time amount laser for example, on DFWM conditions. Although a reason is not clear, this is irradiating laser light and is considered to be the result of producing a certain change in the distributed condition of a metal particle etc. in the matrix thin film containing a metal particle. Moreover, it can do in this way and the recording point in the produced thin film can be eliminated by heat treatment.

[0010] Fujiwara [Hirofumi Fujiwara: If laser is irradiated on DFWM conditions according to application physics, volume [ 59th ] No. 6, and 756-762(1990)], using the erythrosin B content polyvinyl alcohol which is an ingredient with a function similar to this invention as a phase conjugation mirror, a phase conjugate wave will occur to the extent that it is the read-out light of record light information. That is, it is said that a hologram is obtained. Furthermore, this phase conjugate wave consists of a saturation absorption component and a holography component, and a saturation absorption component is the pump

light P1 and P2. When it intercepts, it disappears immediately, and it is Pr. When light is intercepted, in order for pump light to read and to act as a light, it decreases with the time constant of the phosphorescence life of coloring matter. The grid of absorption or a refractive-index mold was recorded, and a holography component is Pr, as a result of a photochemical change irreversible in the organic-coloring-matter content film arising. If the pump light for read-out is irradiated even if it intercepts light, it will be reported that a phase conjugate wave continues occurring to the extent that it responded to the hologram recorded while decreasing with time amount. Therefore, it is also said by the difference of the time constant of attenuation of these components, and using polarization laser light for exposure laser that the operation of the sum and the difference of an image is possible. However, when such organic-coloring-matter content film is used, the holography component of a phase conjugate wave is decreased with time by read-out actuation by laser radiation. That is, the endurance over laser radiation and the stability of an ingredient have problems, such as being bad.

[0011] On the other hand, with the thin film of the matrix which distributed the metal particle of this invention, the record for prolonged storage of the signal equivalent to said hologram recorded on the recording point etc. does not have attenuation by read-out actuation, and very early write-in responsibility is shown by choosing laser radiation conditions further. That is, since the quality of the material to be used has high endurance to laser radiation, the writing of the record for long duration storage is attained by short-time exposure with high intensity light. Once optical information is further written in, the recording point almost has neither attenuation nor relaxation, is stable, and highly preservable. And the written-in information does not have playback degradation to read-out actuation, and serves as a very extremely stable recording point for long duration storage. Since the recording point does not lose the property which shows the photorefractive effect of a matrix, multiplex record is also still more possible for it as a recording point for short-time storage. Therefore, optical recording media, such as a recording point by optical information, i.e., reflection factor change, and permeability change and an optical disk of the postscript mold in which the record by the interference fringe which supported information, such as a hologram, for example is possible, are realized using the recordability for long duration storage and the recordability for short-time storage which have the stability and shelf life of this outstanding record signal. Furthermore, it becomes possible to calculate the sum and the difference of the image using the recorded hologram etc.

[0012]

[Elements of the Invention] The optical recording medium of this invention has on a substrate the thin film which contains the particle of at least one sort of metals in a matrix. As a matrix, it is the ingredient which contains silicon oxide as a dielectric ingredient or a principal component.

[0013] As a particle of the metal to be used, although Au, Ag, Cu(s), or these alloys are desirable, various single metals and an alloy can be used and it is not restricted especially. By using these metal particles, the endurance and stability of an optical recording medium over laser radiation are high, and the film with a photorefractive effect is realized. As for such a particle, it is desirable that have the mean particle diameter of nanometer order, and each particle isolates and exists in a thin film.

[0014] As a matrix used for the optical recording medium of this invention, a ferroelectric material or a high dielectric ingredient is desirable. The dielectric constant of a ferroelectric material in the ordinary temperature of the polycrystalline substance of bulk is a 150 or more-about thing, and the dielectric constant in the ordinary temperature of the polycrystalline substance of bulk of a high dielectric ingredient is or more 10 less than 150 extent. These have refractive-index change and a desirable reflection factor change at a large point. Moreover, by using an ingredient with such a high dielectric constant, although the reason is unknown, in the matrix film with which the metal particle was distributed, a certain interaction arises and it serves as film with a high photorefractive effect.

[0015] As such a ferroelectric material, a perovskite mold compound is suitable. As a perovskite mold compound,  $A_1B_5O_3$  and  $A_2B_4O_3$ ,  $A_3B_3O_3$ ,  $AXBO_3$ , and  $A(B^{0.67}B^{0.33})O_3$ ,  $A(B^{0.33}B^{0.67})O_3$  and  $A(B_{0.5+3}B_{0.5+5})O_3$ ,  $A(B_{0.52+}B_{0.56+})O_3$  and  $A(B_{0.51+}B_{0.57+})O_3$ ,  $A_3+(B_{0.52+}B_{0.54+})O_3$ ,  $A(B_{0.251+}B_{0.755+})O_3$ ,  $A(B_{0.53+}B_{0.54+})O_{2.75}$ ,  $A(B_{0.52+}B_{0.55+})O_{2.75}$ , etc. may be any. For example, they are  $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $KTaO_3$ ,  $NaTaO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $CdTiO_3$ ,  $KNbO_3$ ,

LiNbO<sub>3</sub>, LiTaO<sub>3</sub>, PZT (PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>), PLZT (PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>:La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), etc.

[0016] moreover -- as a high dielectric ingredient -- TiO<sub>2</sub>, 2 MgO-TiO<sub>2</sub>, MgO-TiO<sub>2</sub>, MgO and 2TiO<sub>2</sub>, ZnO-TiO<sub>2</sub>, and CaTiO<sub>3</sub> etc. -- it is suitable.

[0017] the titanate perovskite mold compound 3 whose dielectric constant in the ordinary temperature of the polycrystalline substance of bulk the multiple oxide (titanate) containing titanium oxide or titanium oxide is suitable as these ferroelectricities thru/or a high dielectric ingredient, and is 100 to about 300 especially, for example, BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, and PbTiO<sub>3</sub> etc. -- it is desirable.

[0018] moreover, the amorphous material which contains silicon oxide as a principal component especially as a matrix used for the optical recording medium of this invention -- it is -- as a subject -- silicon oxide -- SiO<sub>2</sub> converting -- more than 30 mol % -- you may contain. As such a thing, ingredients, such as a quartz-glass system, a borosilicate glass system, aluminosilicate textile glass yarn, soda lime textile glass yarn, and high silicic-acid textile glass yarn, can be mentioned, for example.

[0019] Generally the thickness of the thin film which distributed the metal particle in such a matrix is 0.01-5 micrometers. It considers as extent. Moreover, depending on a metal particle ingredient and the case, two or more sorts of matrix materials can also be used.

[0020] Although various approaches are possible to membrane formation of the thin film of the optical recording medium of this invention, it is desirable to use the sputtering method from fields, such as productivity. As a sputtering method, the mutual spatter of a matrix material and a metal particle, the plural spatters of a matrix material and a metal particle ingredient or the coincidence spatter which places a metal tip on the target of a matrix material, etc. can be used. Moreover, what is necessary is for which approach to be sufficient also as the method of sputtering, and just to determine various conditions according to the approach and equipment to be used.

[0021] In addition, it can change to the sputtering method and the optical recording medium of this invention can also be produced by injecting a metal ion into the matrix thin film which formed membranes on the substrate beforehand.

[0022] Thus, the matrix thin film with which the metal particle which formed membranes is distributed shows a broadcloth absorption spectrum immediately after membrane formation. It is desirable to heat-treat as an optical recording medium of this invention to the compound matrix thin film which distributed the metal particle immediately after membrane formation. By heat-treating, the metal particle distributed in the matrix grows, a resonance absorption peak shifts to a long wavelength side, and said spectrum wave starts to Sharp. What is necessary is for what is necessary to be just to carry out in atmospheric air or an inert gas ambient atmosphere, and just to choose the optimal heat treatment approach, temperature, time amount, etc. as heat treatment conditions, by the metal particle ingredient and matrix material to be used.

[0023] even if it applies content change of the metal particle of the thickness direction of the obtained compound matrix thin film to a lower layer from a surface and is equal content altogether -- moreover, a part -- even if there is a part which does not contain a metal particle, there may be a part from which content changes still more gradually or continuously.

[0024] The compound matrix thin film of this invention prepared by doing in this way on the substrate can perform writing of said the records of merits-and-demerits both, coincidence read-out of independent read-out of the record for long duration storage and merits-and-demerits both records, etc. by having the recordability for long duration storage, and the recordability for short-time storage, for example, irradiating laser light on DFWM conditions. Here, generating of the information light from which the record for short-time storage on DFWM conditions was read, and generating of the information light from which the record for long duration storage was read are explained. Drawing 1 R> 1 is the outline diagram showing an example of the optical system in DFWM conditions.

[0025] If incidence of the pump light (P1 and P2) 51 and 52 and the probe light (Pr) 6 which bears the information on the subject-copy image 10 further is carried out from the front of the sample thin film 4, and the back using a laser light suitable as the light source 1, the interference fringe according to the information on the subject-copy image 10 will arise in the sample thin film 4. This interference fringe is usually read by one light of the pump light (P1 and P2) 51 and 52, and the read-out information light 7



with the recording information of both the record for short-time storage and the record for prolonged storage occurs. By this thing [ reading and projecting the information light 7 on a screen 11 by the beam splitter 23 ] that occurred, the reconstruction image of the subject-copy image 10 is acquired by the screen 11. When the record for short-time storage intercepts exposure light at this time, it is cutoff and the record almost extinguished to coincidence, and even if the record for prolonged storage intercepts exposure light, it is record maintained and held on an optical recording medium according to the irradiated conditions of light.

[0026] The optical recording medium of this invention can record the optical information on both such record for short-time storage, and the record for prolonged storage. The field in which the record for long duration storage is written on the optical recording medium of this invention can check that light transmittance is changing by observation by viewing as compared with the field which is not written in. That is, the permeability and reflection factor of light change from a perimeter by optical information having been written in as an interference fringe etc. Under the present circumstances, light transmittance can also have the big description that loss of the light absorption at the time of read-out decreases, by using the optical recording medium which becomes high. Thus, in the optical recording medium of this invention, it can use for record of optical information as a recording point that the permeability or reflection factor of light changed from the perimeter.

[0027] Subsequently, when an example of the operation approach of of the sum and the difference of an image is shown, it is the 1st image I1 as mentioned above first. It records as record for prolonged storage on an optical recording medium. However, the probe light (Pr) 6 and the pump light (P1 and P2) 51 and 52 to be used use parallel polarization mutually. Subsequently, it is the 2nd image I2 as a subject-copy image 10. Using, the probe light (Pr) 6 and the pump light (P1 and P2) 51 and 52 use what carried out rectangular polarization mutually. I1 which this recorded beforehand The based record for prolonged storage, and I2 produced by laser radiation I1 from which the based record for short-time storage occurred in coincidence, and was moreover acquired The record for prolonged storage, and I2 The rectangular polarization of the record for short-time storage is carried out. Then, an analyzer is put on the image surface and the operation of the sum and the difference of an image is attained by carrying out rotation adjustment.

[0028] As the light source used for the writing of record to the optical recording medium of this invention, it is desirable to use laser. If it is near the resonance absorption wavelength region of the metal which a wavelength field uses as laser to be used, even if there is especially no limit and it is further based on pulse irradiation, also by continuation light exposure, it is good and should just choose the reinforcement and chart lasting time according to the laser to be used, the exposure approach, etc.

[0029] As record written in the optical recording medium of this invention, the record for short-time storage (moment nature) and the record for long duration storage (durability) are possible. The writing of the record for short-time storage memorizes as an interference fringe using said DFWM conditions, and the pulse irradiation laser of for example, a nano field to a subpico field can be used as the light source. in this case, read-out -- coincidence -- or DFWM conditions can perform almost to coincidence. Moreover, at this time, using two beams of light in the light used on DFWM conditions, the interference fringe produced by 2 beam-of-light coincidence exposure can be continued, and can also be read [ carry out / 1 beam-of-light exposure or / for read-out / 2 beam-of-light coincidence exposure ] by choosing conditions.

[0030] Moreover, as record for long duration storage, the recording method by the shade difference and the recording method by the interference fringe are possible. The recording method by the shade difference forms and records the field which has the difference of the permeability of light, or a reflection factor in an optical recording medium by 1 beam-of-light exposure, 2 beam-of-light coincidence exposure, the exposure by DFWM conditions, etc. The recording method by the interference fringe records the interference fringe produced by 2 beam-of-light coincidence exposure or exposure on DFWM conditions on an optical recording medium. In addition, as described above, even if it is a recording method by the interference fringe, a shade difference arises at the recording point of an optical recording medium. Although a continuation light exposure and pulse irradiation are chosen



suitably and used as the light source, the writing in the time amount of picosecond order is also possible by choosing the conditions of luminous intensity and others. Read-out of the record for prolonged storage can use both 1 beam-of-light exposure 2 beam-of-light coincidence exposure and the exposure by DFWM conditions, and is usually the pump light P1 of drawing 1 . Or P2 It is carried out by irradiating one side inside.

[0031] Furthermore, performing read-out of these records to coincidence, when performing the operation of the sum and a difference can also perform record for short-time storage to a field [ finishing / the record for prolonged storage / it is possible and ], and it not only reads the record for short-time storage, and the record for prolonged storage independently, but it can read both records to coincidence. Moreover, whenever [ angle-of-incidence / of the probe light of said DFWM conditions ] is changed, incidence of the probe light with whenever [ different angle-of-incidence ] is carried out to two or more same field, multiplex serial one or coincidence writing is possible, and it is also possible to perform these coincidence read-out further.

[0032] Aging by read-out actuation was not accepted, but the recording point of the record for long duration storage formed in the optical recording medium of this invention has it. [ stable ] Moreover, record shelf life is high. Therefore, it can use as an optical disk which records the postscript mold which usually forms the recording point that transmission and a reflection factor changed to the non-Records Department. Moreover, record is eliminated by heating of about 500 degrees C or more, and it can also usually consider as the medium of an elimination mold.

[0033]

[Example] Below the concrete example of this invention is shown and this invention is further explained to it at a detail.

[0034] Example 1RF magnetron sputtering equipment is used, and it is BaTiO<sub>3</sub>. Au chip was put on the target and the coincidence spatter was performed. Synthetic quartz glass was used as a substrate. In an argon ambient atmosphere, thin film production conditions are gas pressure 5x10<sup>-3</sup>Torr and the substrate temperature of 150 degrees C, and RF power is 100W. It carried out. Controlling Au concentration by the amount of a chip, thickness was controlled by spatter time amount and produced the thin film on the substrate.

[0035] Next, the optical recording medium of the sample 1 which has a BaTiO<sub>3</sub>-Au system polycrystal nature compound thin film with the thickness, golden concentration, and golden mean particle diameter which heat-treat the thin film on this substrate for 1 hour, and show it in Table 1 900 degrees C was obtained.

[0036]

[Table 1]

表 1

試料 番号	試料薄膜	膜厚 (Å)	金濃度 (vol. %)	金平均粒子径 (nm)
1	BaTiO <sub>3</sub> - Au系	600	6.5	15.0
2	SiO <sub>2</sub> - Au系	5000	0.5	3.0
3	SiO <sub>2</sub> - Au系	600	6.5	6.4
4	SiO <sub>2</sub> - Au系	600	6.5	14.5

[0037] Next, writing and read-out of record were performed using the obtained sample 1.

[0038] Writing used the equipment which equipped with the sample light (read-out information light 7) optical path and reference beam (probe light 6 (Pr)) optical path further for a streak camera and streak

cameras the DFWM optical system shown in drawing 1 . As the light source, it is 2nd higher-harmonic [ of Nd; YAG laser ], measurement wavelength:532nm, pulse width:7ns, and power:0.89 MW/cm<sup>2</sup>. It used.

[0039] Incidence of the pump light (P1 and P2) 51 and 52 and the probe light (Pr) 6 which are shown in standard drawing 1 <on the strength> was carried out to the sample thin film 4 at coincidence, the signal strength of the read-out information light 7 to generate was measured using the streak camera, the reflection factor of read-out information light was calculated, and this was made into standard reinforcement (RDFWM).

[0040] <Information write-in> information writing irradiated laser to the sample thin film 4 like the above-mentioned standard measuring method on the strength.

[0041] <Information read-out> information read-out irradiated at the sample thin film 4, one pump light (P2) 52, i.e., back pump light, measured the reinforcement of the diffracted light by the interference fringe on the optical recording medium detected with the streak camera, and was taken as signal light (Rback).

[0042] First, according to the above-mentioned information write-in approach, each time amount laser shown in drawing 2 to a sample 1 was irradiated. Subsequently, the irradiated signal light reinforcement which is generated according to the above-mentioned information read-out approach for every time amount was measured. The result was expressed with the reflection factor ratio (Rback/RDFWM), and was shown in drawing 2 (\*\*).

[0043] Next, information read-out was performed for each [ laser radiation is shown in drawing 3 using the sample 1 for 10 minutes as information write-in actuation ] time amount of every. It expressed with the reflection factor ratio (Rback/RDFWM), and the result was summarized to drawing 3 (aging (ns) :\*\*), and was shown.

[0044] Moreover, each time amount \*\*\*\*\* which uses a sample 1 in order to verify read-out light hysteresis, and shows the same actuation as the above <standard reinforcement> to drawing 3 . In addition, it carried out to this measurement by changing the point of measurement of a sample side for every measurement using the same sample (sample 1). It expressed with the reflection factor ratio (Rback/RDFWM), and the result was summarized to drawing 3 (read-out light hysteresis (ns) :\*\*), and was shown. Moreover, the point of having performed the writing on an optical recording medium has checked that light transmittance was changing also with viewing.

[0045] BaTiO<sub>3</sub> of example 2 example 1 It is a target SiO<sub>2</sub> It changes into a target and is 200W about RF power. It carried out, and also the thin film was created on the substrate like the example 1, and the sample thin film 4 which has a SiO<sub>2</sub>-Au system amorphous compound thin film with the thickness and golden concentration which are shown in the samples 2-4 of Table 1, and golden mean particle diameter was obtained.

[0046] Next, writing of record and read-out were performed like the example 1 using the obtained samples 2-4. It expressed with the reflection factor ratio (Rback/RDFWM), and the result was summarized to drawing 2 (sample 2:◁, sample 3:O, sample 4:▷), and was shown.

[0047] The result of drawing 2 shows [ of the samples 2-4 (◁, O, ▷) which have the sample 1(\*\*) SiO<sub>2</sub>-Au system amorphous compound thin film which has a BaTiO<sub>3</sub>-Au system polycrystal nature compound thin film ] that an increment was not seen after 5 minute but record reinforcement is saturated in irradiation time 5 minutes, although it read till laser radiation time amount 5 minutes, respectively [ both ] and the increment in the reflective ratio of light was seen.

[0048] From drawing 3 which showed aging, as a result of measuring the read-out signal reflective ratio (\*\*) and read-out light hysteresis (\*\*) of a sample 1, it reads to the read-out signal reflective ratio (\*\*) of the sample 1 under the used conditions, and a pan, there is no aging in optical hysteresis (\*\*), and degradation of a signal and laser reinforcement was not accepted. in addition, although it read also about samples 2-4 and aging of a signal reflective ratio was measured, like the sample 1, aging saw and was not stopped.

[0049] Example 3 sample 1 is used and they are 40ps(es) and power about pulse width 46 MW/cm<sup>2</sup> It carried out and also aging of laser radiation time dependency and signal record reinforcement and read-

out light hysteresis were measured like the example 1 like the example 1. Consequently, the reinforcement of signal record was saturated by several pulse irradiation as a result of laser radiation time dependency measurement. Moreover, as for degradation, neither was accepted by aging and read-out light hysteresis like the example 1. In addition, the result of aging was expressed with the reflection factor ratio ( $R_{back}/R_{DFWM}$ ), and it collected into drawing 3 (aging (ps) :-), and was shown.

[0050] Example 4BaTiO<sub>3</sub> It changes to a target and is SrTiO<sub>3</sub>. The target was used, and also the sample thin film 4 was created like the example 1, this sample was used and also aging of laser radiation time dependency and signal record reinforcement and read-out light hysteresis were measured like the example 3. Consequently, the result same also about which parameter as an example 3 was obtained.

[0051] Example of comparison 1BaTiO<sub>3</sub> Although Au chip was not put on a target, but others created the sample thin film 4 like the example 4 using the target and information writing and read-out were performed like the example 1, the read-out information light 7 based on the interference fringe on a recording point was undetectable. Moreover, the shade difference of a recording point was not able to be checked.

[0052] Example 2B aTiO<sub>3</sub> of a comparison It changes to a target and is SrTiO<sub>3</sub>. Although the target was used and also each processing was performed like the example 1 of a comparison, like the example 1 of a comparison, it read by information writing and read-out actuation, and detection of the information light 7 and the check of a shade difference were not completed.

[0053] Using example 53.5inchphi and a synthetic quartz glass disk-like substrate with a thickness of 2.0mm, by the same approach as an example 1, it heat-treated and the optical disk medium took after forming a BaTiO<sub>3</sub>-Au thin film. In addition, the thickness of a thin film was [ the golden mean particle diameter of 5000Å and golden concentration ] 15.0nm 15.0vol(s)%.

[0054] The equipment of drawing 1 is used as optical system, and they are the 2nd higher harmonic of Nd; YAG laser, measurement wavelength:532nm, pulse width:40ps, and power:40 MW/cm<sup>2</sup> as the light source. Used, fixed the obtained optical disk medium to the rotation system equipped with the motor, placed so that it might become the location of the sample thin film 4 which shows the film surface of an optical disk medium to drawing 1, and it was made to rotate by 3200rpm., and record was written in. At this time, to the pump light optical path, the optical disk medium maintained the perpendicular and was moved.

[0055] Subsequently, when read by irradiating the back pump light (P2) 52, the recorded signal light was detected.

[0056] The equipment of example 6 drawing 1 is used and they are the 2nd higher harmonic of Nd; YAG laser, measurement wavelength:532nm, pulse width:40ps, and power:40 MW/cm<sup>2</sup> as the light source. It used and information writing was performed in the sample 1, using the ring of 10mmphi as a subject-copy image 10. The count of pulse irradiation at the time of writing was made into 5 times.

[0057] When the signal of the read-out information light 7 which irradiates the back pump light (P2) 52, and is generated was projected on the screen 11 using the sample 1 which passed after information writing for 24 hours, the ring image has been checked visually.

[0058]

[Effect of the Invention] Since the optical recording medium of this invention is easy to manufacture, it is cheap, and addition record of the record for short-time storage is possible for it to the record section which can write in the record for short-time storage and the record for prolonged storage which were recorded as the difference of the permeability of light, or a reflection factor, or an interference fringe by coincidence or independent, and has the record for prolonged storage. It is possible by moreover choosing write-in conditions to record the record for prolonged storage extremely for a short time. Furthermore, it cannot deteriorate, but can save for a long period of time, and can reproduce many times [ repeat ], and the written-in record for prolonged storage can be used as an optical disk which records a postscript mold. Moreover, it can use also as a charge of hologram material which can calculate the sum and the difference of an image.

[Translation done.]